

На правах рукописи

**Морозова  
Мария Витальевна**

**Ультрадисперсные многокомпонентные материалы  
BIMEVOX: синтез, структура, свойства**

02.00.04 - физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2010

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета  
ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
В.М. Жуковский

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор, член-корреспондент РАН  
В.Г. Бамбуров

кандидат химических наук,  
доцент  
И.Е. Анимица

Ведущая организация: ФГОУ ВПО «Санкт-Петербургский  
государственный университет»

Защита состоится 18 июня в 13.00 2010 года на заседании диссертационного  
совета Д 212.286.12 по защите докторских и кандидатских диссертаций при  
ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»  
(620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО  
«Уральский государственный университет им. А.М. Горького».

Автореферат разослан “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2010г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Сложноокисидные соединения с кислородно-ионной или смешанной проводимостью могут быть использованы в качестве твердых электролитов, материалов для сенсоров, кислородных мембран, катализаторов, катодов и анодов в твердооксидных топливных элементах. Наиболее востребованным и широко используемым кислородпроводящим материалом электрохимических устройств до сих пор остается стабилизированный диоксид циркония. Недостаток его применения – высокая рабочая температура порядка 1270 К, что предъявляет серьезные требования к остальным компонентам устройств (материалу электродов, соединителей, газопроводов и т.п.).

Интерес к семейству сложных оксидов на основе ванадата висмута состава  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} = \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ , в котором ванадий частично замещен на другие 2-5 зарядные металлы (обозначаемого аббревиатурой BIMEVOX), обусловлен, в первую очередь, высокой проводимостью этих материалов при умеренных температурах (проводимость при 773 К порядка  $10^{-3}$  См/см), а также практически полным отсутствием электронной и доминированием кислородно-ионной составляющей проводимости. В мировой литературе на настоящий момент существуют различные подходы к объяснению механизма проводимости BIMEVOX, и взаимоисключающие данные по влиянию состава, условий получения, структуры, термодинамических параметров среды ( $T$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ) на характер и величину электропроводности. Однозначно установленным можно считать преимущественно кислородно-ионный характер переноса в данном классе материалов. Однако, нет единого мнения о способе внедрения замещающего компонента, протяженности областей гомогенности твердых растворов различных составов, возможности образования и границах существования той или иной полиморфной модификации и их структурных особенностях. Немного встречается работ, посвященных особенностям синтеза BIMEVOX различными методами – рабочему интервалу температур, составу промежуточных и конечных продуктов.

Представленная работа сосредоточена на комплексном изучении процессов получения и областей устойчивого существования твердых растворов семейства BIMEVOX, установления и уточнения их структуры, аттестации соединений и исследовании электротранспортных характеристик материалов на основе BIMEVOX в зависимости от состава и температуры с использованием комплекса современных физико-химических методов.

Работа проводилась в рамках тематики грантов:

- «Механизмы электропереноса в оксидной керамике BIMEVOX», РФФИ (грант № 06-03-32378);
- «Оптимизация механизмов получения ультрадисперсных оксидных порошков и создание многокомпонентной керамики BIMEVOX с рекордными кислородпроводящими характеристиками», РФФИ (грант № 07-03-00446);
- «Ультрадисперсные оксидные материалы для мембран и каталитических систем», Федеральное агентство по образованию (государственный контракт № П1250);
- «Ультрадисперсные оксидные материалы для мембран и каталитических систем», Роснаука (государственный контракт № 02.740.11.0148 НОЦ);
- «Материалы для топливных элементов», Федеральное агентство по образованию (государственный контракт № П186);

- «Сложнооксидные материалы на основе ультрадисперсных оксидных порошков для мембран и каталитических систем», Федеральное агентство по образованию (государственный контракт № П2124);

- «Создание и функциональные характеристики композиционных керамических материалов на основе слоистых перовскитов для электрохимических устройств», Федеральное агентство по образованию (государственный контракт № П1684 и Дополнение № 1/П1684);

- НИОКР «Исследование керамики BIMEVOX как твердого электролита для электрохимических устройств» (проект «У.М.Н.И.К.»).

### **Цель работы**

- поиск и разработка методов получения новых ультрадисперсных сложнооксидных материалов на основе ванадата висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , обладающих высокой кислородно-ионной проводимостью;

- комплексное исследование взаимосвязи состава, методов получения, температурных и концентрационных областей устойчивости, структуры, и свойств твердых растворов семейства BIMEVOX и керамических материалов на их основе.

Для выполнения этой цели были сформулированы следующие задачи:

- Установление особенностей синтеза твердых растворов семейства BIMEVOX, отвечающих общей формуле  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{CuTi}, \text{FeCr}, \text{FeNb}$ , с использованием методов получения через жидкие прекурсоры, механохимической активации.

- Получение и структурная аттестация ультрадисперсных порошков соединений BIMEVOX, изучение областей гомогенности твердых растворов и областей существования различных кристаллических модификаций.

- Исследование устойчивости структуры и стабильности фаз в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода.

- Получение и аттестация керамических материалов BIMEVOX.

- Установление взаимосвязи состава, использованных методов синтеза, структурных особенностей и размерных характеристик с электропроводящими свойствами твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ . Выявление составов, наиболее перспективных с точки зрения использования в качестве компонентов электрохимических устройств.

### **Научная новизна**

- Впервые систематически исследованы процессы фазообразования при синтезе  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и твердых растворов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{CuTi}, \text{FeCr}, \text{FeNb}$  с использованием методов через жидкие прекурсоры, механохимической активации. Для каждой системы найдены оптимальные условия получения соответствующих полиморфных модификаций.

- Впервые синтезированы твердые растворы составов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{FeCr}, \text{FeNb}$ , определены границы областей гомогенности, структурные параметры и концентрационные интервалы существования полиморфных модификаций.

- Уточнена кристаллическая структура  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированных различными методами, рассчитаны координаты атомов, заселенности, расстояния металл-кислород.

- Впервые выполнены подробные исследования структуры твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Fe}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.3; 0.6$ ),  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.3; 0.6$ ),

$\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.6; 0.9$ ) в широком температурном интервале, выявлены закономерности изменения параметров и объема элементарной ячейки в зависимости от термодинамических параметров среды, установлены интервалы термической стабильности.

- Впервые комплексом аналитических методов проведено определение и выявлено однозначное соответствие фазового и элементного состава твердых растворов серии  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}$  «идеальному» формульному соотношению. Показано, что в системах, где  $\text{Me} = \text{Cr}$ ,  $\text{MeM} = \text{CuTi}$  происходит образование неконтролируемых микропримесей, определяемых только локальным микроанализом.

- Изучены условия неизотермического спекания, определены термомеханические характеристики образцов, найдена взаимосвязь значений коэффициента термического расширения с составом материала.

- Впервые исследованы электротранспортные свойства новых керамических материалов на основе твердых растворов серии  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  где  $\text{Me} = \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{FeCr}, \text{FeNb}$  в широких температурных и концентрационных интервалах.

#### **Практическая ценность работы**

По результатам выполненных комплексных исследований выявлены наиболее перспективные составы с точки зрения электропроводящих свойств и устойчивости в условиях работы при повышенных температурах и варьировании термодинамических параметров. Полученные в диссертации данные об особенностях процессов фазообразования  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , кристаллической структуре полиморфных модификаций  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , размерных характеристиках, структурной устойчивости, характере электропереноса BIMEVOX носят справочный характер и могут быть использованы в статьях и обзорах по данной тематике, а также при создании материалов для электрохимических устройств на их основе. Кроме того, результаты исследований могут войти в состав демонстрационного материала для курсов лекций и практических занятий по различным разделам физической химии, химии твердого тела, кристаллохимии.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Установленные закономерности фазообразования при синтезе исследуемых соединений механохимическим методом, с использованием жидких прекурсоров и сформулированные на этой основе условия получения полиморфных модификаций  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и твердых растворов BIMEVOX. В том числе наиболее перспективных для использования в качестве материалов для компонентов электрохимических устройств с точки зрения областей существования структурных модификаций, структурной устойчивости и размерных характеристик твердых растворов серий BIFEVOX ( $x = 0.2-0.5$ ), BIFENBVOX ( $x = 0.2-0.5$ ) и BINBVOX ( $x = 0.3-0.9$ ).

2. Определенные и уточненные области гомогенности BIMEVOX, температурные и концентрационные области существования полиморфных модификаций твердых растворов BIMEVOX различного состава.

3. Кристаллическая структура полиморфных модификаций твердых растворов BIMEVOX, синтезированных различными методами:  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ . Закономерности изменения структурных параметров при варьировании термодинамических параметров среды.

4. Интервалы термической стабильности соединений BIMEVOX ( $\text{Me} = (\text{Fe}, \text{Cr}), (\text{Fe}, \text{Nb}), \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ) в неизотермических условиях и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$

( $x = 0.05; 0.1; 0.3; 0.4; 0.6$ ),  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.3$ ) при длительных выдержках.

5. Характеристики процессов спекания BIMEVOX, взаимосвязь КТР, качества керамики с составом и условиями получения материала.

6. Характер и особенности температурных и концентрационных зависимостей проводимости различных полиморфных модификаций твердых растворов BIMEVOX.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XIV Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2007); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); II International Workshop on Layered Materials “Structure and Properties” (Vercelli, Italy, 2008); XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2008); 9-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела” (Черноголовка, 2008); XII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2008» (Волгоград, 2008); Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы-2008» (Екатеринбург, 2008); XVI Уральской международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники (Екатеринбург, 2009); 17<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (Toronto, Canada, 2009); 1-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-2009 (Новосибирск, 2009); Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «СИГМА»: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2008); Всероссийской с международным участием конференции «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (Томск, 2008); X юбилейной всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2009); 4-й Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург – Хилово, 2009); V Национальной кристаллохимической конференции, (Казань, 2009).

### **Публикации**

Материалы диссертационной работы представлены в 26 публикациях, в том числе 7 статей и 19 тезисах докладов и материалах всероссийских и международных конференций.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, выводов, списка литературы и приложения. Она изложена на 167 страницах машинописного текста, включая 11 страниц приложения, 36 таблиц и 70 рисунков. Список литературы содержит 134 наименования.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическое значение работы.

В первой главе рассмотрены и проанализированы литературные данные по различным методам синтеза, физико-химическим свойствам, возможному механизму проводимости и кристаллической структуре  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и твердых растворов BIMEVOX. Отмечено, что, несмотря на имеющиеся публикации, посвященные поиску составов BIMEVOX с максимальным значением кислородной проводимости при как можно

более низких температурах, оптимального решения не найдено. Нет единого мнения о механизме проводимости, влиянии состава, типа и условий методов синтеза, структуры, термодинамических параметров среды ( $T$ ,  $P_{O_2}$ ) на характер и величину электропроводности. Не уделялось особого внимания и уточнению кристаллической структуры твердых растворов семейства BIMEVOX различного состава. Не так много работ направлено на систематическое исследование термической устойчивости этих материалов.

Во второй главе дана характеристика исходных соединений, рассмотрены методы синтеза и экспериментальные методики.

Для синтеза твердых растворов BIMEVOX использовали исходные оксиды:  $Bi_2O_3$  (ос.ч. 13-3),  $V_2O_5$  (ос.ч. 8-2),  $Fe_2O_3$  (ос.ч. 2-4),  $Nb_2O_5$  (ос.ч. 2-5),  $CuO$  (ос.ч.),  $TiO_2$  (ос.ч. 7-3). Синтез через жидкие прекурсоры вели при участии водорастворимых реагентов:  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (ос.ч. 13-3),  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ос.ч.), лимонная кислота  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  (хч),  $H_2O_2$  (марки экстра),  $HNO_3$  (ос.ч. 18-4), раствор аммиака, поливиниловый спирт марки 11/2 ( $MM \approx 30000-35000$ ).

Синтез твердых растворов осуществляли по стандартной керамической технологии, с использованием жидких прекурсоров (методами пиролиза полимерно-солевых композиций, сосаждения, цитратно-нитратным методом), а также методом механохимической активации.

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** выполняли на рентгеновском автоматизированном дифрактометре ДРОН-3. Съемка рентгенограмм осуществлялась в  $Cu_{K\alpha}$ -излучении в интервале углов  $2\Theta=20-60$  градусов со скоростью 2 град/мин. Параметры элементарных ячеек рассчитывали на компьютере с помощью программных пакетов «FPeaK», «Celref». Идентификация фаз осуществлялась с использованием картотеки ICDD. Прецизионные рентгенографические исследования проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ1. В качестве внешнего стандарта использовали кремний. Съемку образцов для полнопрофильного анализа по методу Ритвелда выполняли в сканирующем режиме с шагом 0.02 градуса и выдержкой 20 с. в точке. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar НТК 1200 и позиционно-чувствительного детектора. Результаты экспериментов обработаны с помощью программного комплекса DIFFRAC Plus EVA. Рентгеноструктурный анализ при контролируемом парциальном давлении кислорода проводили в интервале температур 770-1073 К и давлений кислорода ( $lgP_{O_2}$  от -0.667 до -18 (атм)) в экспериментальном комплексе, включающем дифрактометр ДРОН-3, высокотемпературную приставку УВД-2000 с изолированной от внешней среды газовой атмосферой, электрохимический кислородный насос и кислородный датчик из стабилизированного диоксида циркония, многофункциональный регулятор Zirconia318. Все рентгеновские исследования выполнены в ИМет УрО РАН.

**Дилатометрический анализ** выполнен с помощью дилатометра DIL 402 C Netzsch с вакуум-плотной печью, при скорости нагрева 2 градуса в минуту, в интервале температур 298-923 К. Для дилатометрических исследований образцы были спрессованы в прямоугольные брикеты и спечены при температуре 1073 К.

**Дифференциальный термический анализ** проведен в температурном интервале 293-973 К с использованием дериватографа Shimadzu DTG-60/60H и термоанализатора STA 409 PC Luxx, Netzsch. В качестве стандарта использовали оксид алюминия.

**Распределение частиц по размерам** определено методом лазерного светорассеяния на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu.

**Микроскопические исследования** проведены с помощью оптических микроскопов Olympus BX-51 и Olympus CX-41 и сканирующих электронных (растровых) микроскопов VEGA/TESCAN и JEOL JSM 6390LA. Для исследования морфологии поверхности брикеты шлифовали на тонкой наждачной бумаге, затем травили концентрированной соляной кислотой.

**Локальный энергодисперсионный микроанализ** выполнен с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300 в ИХТТ УрО РАН.

**Элементный анализ** образцов выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 Thermo Scientific.

**Измерение удельной поверхности** образцов по сорбционному методу БЭТ в автоматическом режиме реализовано на автоматизированной сорбционной установке TriStar 3020 производства Micromeritics.

**Плотность** порошков измеряли пикнометрическим методом в этиловом спирте при температуре термостатирования 293 К.

**Объемную плотность** керамических образцов определяли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде.

**Общую электропроводность** измеряли двухконтактным четырехзондовым методом с использованием импедансной спектроскопии (импедансметры Z-350M, Z-3000 фирмы "Elins") в диапазоне температур 1073-523 К в режиме охлаждения.

Третья глава включает в себя описание и обсуждение результатов по следующим разделам: особенности синтеза твердых растворов BIMEVOX с использованием жидких прекурсоров и механохимическим методом; структурные и размерные характеристики, термическая устойчивость порошков BIMEVOX при варьировании термодинамических параметров среды и условий получения; аттестация и электропроводность керамических материалов на основе твердых растворов BIMEVOX.

### ***Особенности синтеза соединений семейства BIMEVOX***

Впервые систематически исследованы процессы фазообразования при синтезе  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и твердых растворов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  где  $\text{MeM} = \text{CuTi}, \text{FeCr}, \text{FeNb}$  с использованием жидких прекурсоров, механохимической активации. Установлено, что процессы формирования BIMEVOX при синтезе через жидкие прекурсоры в целом аналогичны процессам фазообразования при твердофазном синтезе. Во всех методах в первичном осадке образуется ванадат висмута состава  $\text{BiVO}_4$ . Взаимодействие компонентов с образованием однофазного продукта в области гомогенности при синтезе BIMEVOX с использованием жидких прекурсоров заканчивается при температуре на 100-150 К ниже, чем при твердофазном синтезе.

При использовании механохимического метода образцы состава  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$  получены только после отжига механоактивированной смеси при температуре 873 К. При тех же условиях механохимического синтеза однофазный  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{11-\delta}$  получен уже после двух минут активации. В табл. 1 показано изменение фазового состава порошковых смесей в зависимости от времени воздействия. Смесь после активации в течение 0.5 минут рассматривается в качестве исходной. Фазообразование при механоактивации, как и при использовании других методов синтеза, идет через несколько последовательно-



параллельных стадий, что подтверждает общий сложный характер взаимодействия в слоистых перовскитоподобных системах.

Таблица 1. Состав порошковых смесей при механохимическом синтезе.

Время, мин.	Состав порошковой смеси			
	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{11-\delta}$
0.5	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{CuO}$ , $\text{TiO}_2$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Bi}_{12}\text{Nb}_{0.29}\text{O}_{18.7+x}$ , $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , $\text{Bi}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{57}$ , $\text{V}_2\text{Nb}_{23}\text{O}_{62}$
2	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{BiVO}_4$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Cu}_3\text{TiO}_4$ , $\text{Cu}_3\text{V}_5\text{O}_4$ , $\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ , $\text{TiVO}_4$ , $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ , $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , $\text{Bi}_{7.38}\text{Cu}_{0.62}\text{O}_{11.69}$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{FeVO}_4$ , $\text{Fe}_{0.07}\text{V}_{1.93}\text{O}_4$ , $\text{Bi}_2\text{V}_{20}\text{O}_{23}$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв. p-p)
6	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{BiVO}_4$ , $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$\text{Bi}_{3.8}\text{V}_{1.5}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{10.85}$ , $\text{Bi}_{1.9}(\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16})$ , $\text{Cu}_{1.9}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ , $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , $\text{Ti}_7\text{V}_2\text{O}_{17}$ , $\text{Cu}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв. p-p), $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$ , $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ , $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.5}$ , $\text{Bi}_2\text{VO}_5$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв. p-p)
8	$\text{BiVO}_4$ , $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$	$\text{Bi}_{3.8}\text{V}_{1.5}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{10.85}$ , $\text{Bi}_{1.9}(\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16})$ , $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ , $\text{Cu}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв. p-p), $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$ , $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв. p-p)
23	$\text{BiVO}_4$ , $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$	$\text{Bi}_{3.8}\text{V}_{1.5}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{10.85}$ , $\text{Bi}_{4.1}\text{Cu}_{0.2}\text{V}_{1.7}\text{O}_{10.6}$ , $\text{Cu}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв. p-p), $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$ , $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ , $\text{Bi}_{23}\text{V}_4\text{O}_{44.5}$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв. p-p)
23; отжиг при 873 K	$\text{BiVO}_4$ , $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв. p-p)	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв. p-p)	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв. p-p)

Впервые комплексом аналитических методов выполнено определение и выявлено однозначное соответствие фазового и элементного состава твердых растворов серии  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{FeCr}$  «идеальному» формульному соотношению. Особое поведение проявляют образцы системы BICUTIVOX. В составе образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.75}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{11-\delta}$  (твердофазный синтез) методами АЭС и РЭМ обнаружено очень низкое содержание титана при содержании остальных металлов, близком к теоретическому значению. Результаты воспроизводятся для образцов одного состава, повторно синтезированных по классической керамической технологии. Развернутые результаты локального энергодисперсионного анализа показывают, что атомы титана, содержащиеся в образце, распределены по объему довольно неравномерно.

### **Структурные особенности BIMEVOX**

Области существования структурных модификаций BIMEVOX несколько различаются в зависимости от состава (табл. 2). В наиболее широком концентрационном интервале допанта стабилизировать высокопроводящую  $\gamma$ -модификацию при комнатной температуре удастся при замещении на ниобий, а также при двойном замещении на железо и хром. На ширину и структурный тип области в большей степени оказывает влияние природа допанта, и в меньшей – использованный метод синтеза. При небольшом содержании допирующего металла твердые растворы

кристаллизуются в моноклинной или орторомбической модификации, при увеличении концентрации допанта происходит образование тетрагональной  $\gamma$ -модификации.

Таблица 2. Области существования структурных модификаций твердых растворов BIMEVOX.

Допант	Метод синтеза	$\alpha$ ( <i>Aba2</i> )	$\alpha$ ( <i>C2/m</i> )	$\beta$ ( <i>Amam</i> )	$\gamma$ ( <i>I4/mmm</i> )	Дополнения
Fe	тв/ф	-	0.05-0.15	0.175	0.25-0.50	0.55-0.7 – <i>Aba2</i> ; 0.2 – смесь <i>Amam</i> и <i>I4/mmm</i>
	пиролиз ПСК	-	0.05-0.15	0.175	0.20-0.50	0.55-0.7 – <i>Aba2</i>
Nb	тв/ф	-	0.05-0.15	-	0.3-0.9	0.2-0.25 – смесь <i>C2/m</i> и <i>I4/mmm</i>
	соосаждение	0.05-0.15	-	-	0.3-0.9	0.2 – смесь <i>C2/m</i> и <i>I4/mmm</i>
FeNb	тв/ф	-	0.10-0.15	-	0.2-0.5	-
CuTi	тв/ф	<0.20	-	-	0.25-0.30	-
	тв/ф с закалкой	-	0.15	-	0.2-0.5	0.025-0.1 – <i>P-I</i>
Cr	тв/ф	-	-	0.1-0.3	0.4	-
	цитратно-нитратный	-	-	0.1-0.3	0.4	-
CrFe	тв/ф	-	-	0.1-0.2	0.3-0.7	-
	цитратно-нитратный, пиролиз ПСК	-	-	0.1	0.2-0.7	-

Структура твердых растворов BIMEVOX уточнена методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием прецизионных рентгеновских измерений.

Доказано, что индивидуальный ванадат висмута стехиометрического состава  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  не существует. Синтез по керамической технологии приводит к образованию  $\beta$ -модификации (Пр.гр *Amam*) и примеси фазы  $\text{BiVO}_4$ , что согласуется с [1]. В случае синтеза с использованием жидких прекурсоров образуется  $\alpha$ -модификация (Пр.гр. *C2/m*), а также  $\text{Bi}_{17}\text{V}_3\text{O}_{33}$ , и следы  $\text{BiVO}_4$ .

При уточнении кристаллической структуры образца, предположительно находящегося в моноклинной  $\alpha$ -модификации ( $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$ ), удовлетворительный результат получен только в результате проведения бесструктурного анализа на основе предположения об искажении структуры  $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  при введении допантов с большими радиусами ( $R_{\text{V}^{5+}} = 0.54\text{\AA}$ ,  $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0.605\text{\AA}$ ,  $R_{\text{Cu}^{2+}} = 0.73\text{\AA}$ ) [2] и понижении симметрии до триклинной (Пр.гр. *P-I*).

При уточнении структуры образцов, синтезированных с использованием жидких прекурсоров ( $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ , Пр.гр. *I4/mmm*) и механохимическим методом ( $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ , Пр.гр. *Aba2*), выявлено, что условия синтеза принципиально не изменяют структуру соединения. Наблюдаются различия в профиле пиков и в их положении в соответствии с изменением параметров решетки. На дифрактограммах образцов, полученных указанными методами, заметно уширение брэгговских рефлексов, что свидетельствует о наличии анизотропного размерного уширения. Оценки показали, что размер областей когерентного рассеяния составляет в случае образцов, синтезированных через жидкие прекурсоры, около 500 нм, а по некоторым выделенным направлениям (006) – менее 500 нм, и в случае образцов, полученных механохимическим способом, – порядка 200 нм.

Для графического представления зависимости параметров элементарной ячейки от состава параметр  $a$  ( $b$ ) для тетрагональной модификации умножен на  $\sqrt{2}$ , объем – на 2 для приведения значений к одной системе координат. Объем элементарной ячейки BIMEVOX возрастает с увеличением содержания допанта независимо от структурной модификации, что согласуется с ростом ионных радиусов металлов заместителей по сравнению с радиусом иона ванадия.

Для всех твердых растворов BIMEVOX с увеличением содержания допантов характерно сближение параметров решетки  $a$  и  $b$  в области, соответствующей орторомбической модификации (при низком содержании допанта), до значения, характерного для тетрагональной модификации (когда  $a = b$ ) (рис. 1).

Параметры элементарной решетки образцов одного состава, полученных разными методами, различаются несущественно.

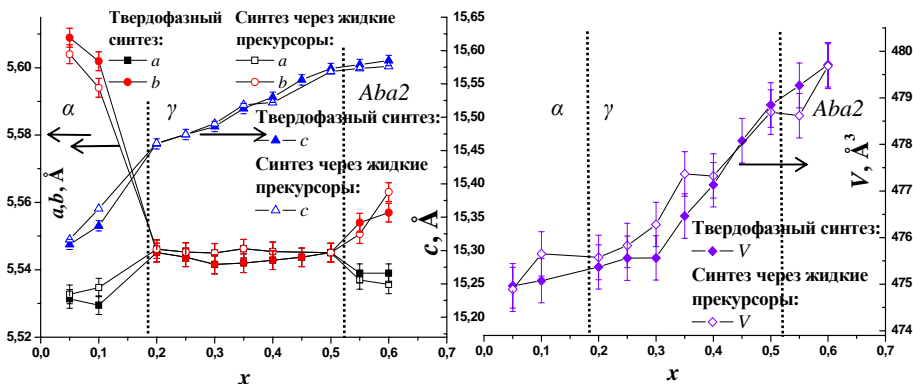


Рис. 1. Зависимость параметров ( $a$ ) и объема ( $b$ ) элементарной ячейки от состава твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированных твердофазным методом и с использованием жидких прекурсоров.

Возможно понижение тетрагональной симметрии элементарной ячейки твердых растворов в области больших значений  $x$ . Например, твердые растворы BIMEVOX при  $x > 0.5$  могут кристаллизоваться в орторомбической симметрии, характерной для  $\alpha$ -модификации (Пр.гр. *Aba2*), что согласуется с данными [3] для BIMEVOX при  $x > 0.5$ .

#### **Структурные и размерные характеристики порошков при варьировании термодинамических параметров среды и условий получения**

Комплексом современных физико-химических методов исследованы структурные и размерные характеристики порошков при варьировании термодинамических параметров среды и условий получения. Типичные dilatометрические кривые, характерные для различных структурных модификаций, приведены на рис. 2.

Наиболее сильное изменение линейных размеров образцов происходит при фазовом переходе  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . При увеличении содержания допанта температуры  $\alpha \leftrightarrow \beta$  и  $\beta \leftrightarrow \gamma$  переходов уменьшаются, при этом температуры фазового перехода типа порядок-беспорядок  $\gamma \rightarrow \gamma'$  увеличиваются, т.е. расширяется температурная область существования тетрагональной  $\gamma$ -модификации.

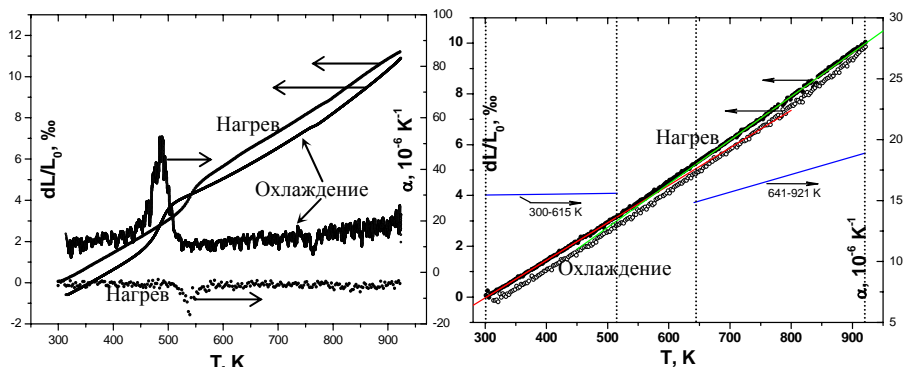


Рис. 2. Дилатометрические кривые: а)  $\alpha$ - $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$ ; б)  $\gamma$ - $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ .

Впервые выполнены подробные исследования структуры твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Fe}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.3; 0.6$ ),  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.3; 0.6$ ),  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.6; 0.9$ ) в широком температурном интервале.

Например, после цикла нагрев-охлаждение образца состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ , аттестованного при комнатной температуре как орторомбическая  $\beta$ -модификация, разница между параметрами  $a$  и  $b$  его элементарной решетки становится более существенной, однако объем ее остается неизменным за счет уменьшения параметра  $c$ . Иначе себя ведут образцы твердых растворов BICRFEVOX. Структура их после цикла нагрев-охлаждение остается неизменной. Однако параметры элементарной ячейки при нагреве меняются неравномерно при монотонном увеличении объема решетки. Аналогичные результаты с изменением знака наклона температурной зависимости параметров получены в [3] для  $\text{Bi}_4\text{Mg}_{0.6}\text{V}_{1.4}\text{O}_{10.79-\delta}$ . Возможно, такое поведение элементарной ячейки определяется изменениями расстояний между ванадий-кислородными слоями, располагающимися перпендикулярно оси  $z$  и определяющими значение параметра  $c$ .

Для BIFEVOX структура и соотношение между параметрами решетки остаются практически неизменными (рис. 3).

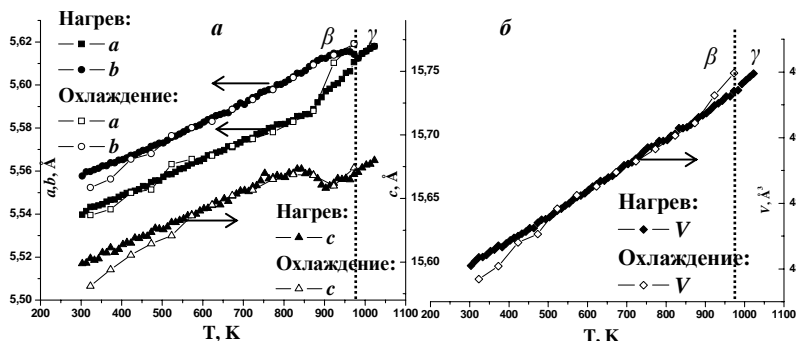


Рис. 3. Зависимость параметров (а) и объема (б) кристаллической решетки от температуры для твердого раствора состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{11-\delta}$ .

На примере образцов BINBVOX ( $x = 0.6; 0.9$ ) исследовано изменение параметров элементарной ячейки в температурном интервале 300-1100 К при различных значениях парциального давления кислорода (нагрев при  $\lg P_{O_2} = -0.67$  (атм), охлаждение при  $\lg P_{O_2} = -2$  (атм)). Изменение параметров и объема ячейки является линейным при различном парциальном давлении кислорода и аналогично соответствующему изменению в атмосфере воздуха.

Структура твердых растворов в более глубоком вакууме исследована на примере образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ , аттестованного при комнатной температуре в атмосфере воздуха как тетрагональная  $\gamma$ -модификация. Изменение тетрагональной структуры BIFEVOX на орторомбическую происходит в среде с низким содержанием кислорода (при  $\lg P_{O_2} = -18.0$  (атм)) и при температуре выше 770 К. Тем не менее, во всем исследованном интервале температур  $298 \leq (T, \text{K}) \leq 1073$  и парциальных давлений кислорода  $-18 \leq (\lg P_{O_2} \text{ (атм)}) \leq -0.667$  не происходит разложения образца.

При исследовании размеров зерен порошков установлено, что частицы довольно хорошо слипаются, образуют различные по форме и размеру агломераты. Зерна порошка, синтезированного через жидкие прекурсоры, имеют более узкое распределение по размерам. При использовании механохимического синтеза получаются порошки с зернами в самом широком размерном диапазоне, но с большей долей мелких частиц размером порядка 0.8-5 мкм (рис. 4). Состав твердого раствора не оказывает значительного влияния на размерные характеристики порошков.

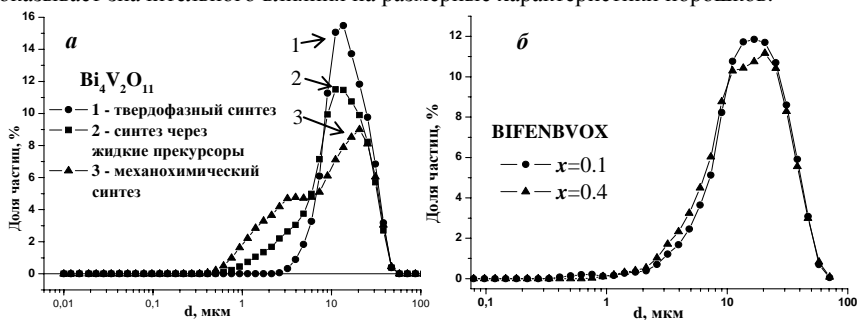


Рис. 4 Дифференциальные кривые распределения по размерам BIMEVOX: а) влияние метода синтеза ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ); б) влияние состава ( $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ ).

### Термическая устойчивость

Исследована термическая устойчивость твердых растворов BIMEVOX. Методом ДСК с масс-спектрометрической регистрацией определено, что при высоких температурах не происходит выделения атомарного или молекулярного кислорода.

Устойчивость структурных характеристик образцов при проведении длительных отжигов в циклах нагрев-охлаждение исследована на примере твердых растворов BIFEVOX и VICUTIVOX. После длительных отжигов в составе порошковых смесей появляется ряд примесей: для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Cu}_{0.025}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_{11-\delta}$  –  $\text{BiVO}_4$  (около 4%) и  $\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$  (около 1%); для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$  –  $\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$  (около 6%), в составе образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$  (отнесенных после синтеза к  $\alpha$ -модификации) появляются примеси состава  $\text{BiVO}_4$  (порядка 4%) и  $\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$  (около 1%). Кроме того, для указанных составов возможно обратимое изменение структуры. Наибольшая устойчивость характерна для составов, допированных железом и аттестованных при комнатной температуре как  $\gamma$ -модификация ( $x = 0.3; 0.4; 0.6$ ). В

этих случаях во всем исследованном температурном интервале не выявлено изменения структуры или появления дополнительных фаз. Это позволяет говорить о возможности использования BIFEVOX в реальных электрохимических устройствах.

### Аттестация керамики BIMEVOX

Для мембран, твердых электролитов и других компонентов электрохимических устройств, важными свойствами являются газоплотность и механическая прочность. Образцы BIMEVOX, синтезированные через жидкие прекурсоры, спечены гораздо лучше по сравнению с твердофазными образцами; кристаллиты являются более крупными и имеют более регулярную форму (рис. 5). Причиной получения более качественной керамики при использовании порошков, синтезированных с использованием жидких прекурсоров, является более узкое распределение зерен порошка по размеру и меньший размер кристаллитов.

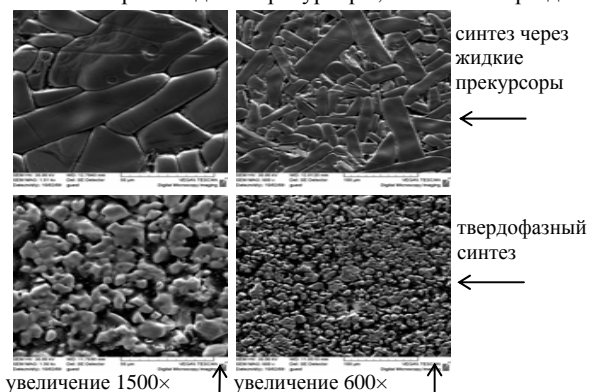


Рис. 5. Микрофотографии поверхности спеченных и травленных брикетов BIFEVOX ( $x = 0.3$ ).

Метод электронной микроскопии при оценке качества керамики твердых растворов позволил в ряде случаев обнаружить примесные фазы в таких небольших количествах, которые рентгенографически зафиксировать трудно.

В одной из серий образцов BICUTIVOX, синтезированных твердофазным методом выявлено, что титан может не замещать позиции ванадия. В результате в качестве основной фазы при синтезе образуется ванадат висмута, допированный только медью, и имеющий четкие границы раздела с фазой, представляющей твердый раствор на основе оксида титана с малым содержанием ванадия (рис. 6). Распределение атомов по фазе BIMEVOX является довольно однородным, как в глубине брикета, так и на его поверхности. Вкрапления примесной фазы отрицательно сказываются на механических свойствах образца (повышенная хрупкость) и проводимости в связи с уменьшением интегральной объемной проводимости BIMEVOX. Включения оксида титана размером в среднем 1 мкм обнаружены также для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.75}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированного через жидкие прекурсоры. Аналогичные результаты получены для серии BICRVOX. К примеру, в составе образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированного твердофазным методом, обнаружены вкрапления фазы диаметром до 10 мкм, обогащенной хромом, на фоне матрицы

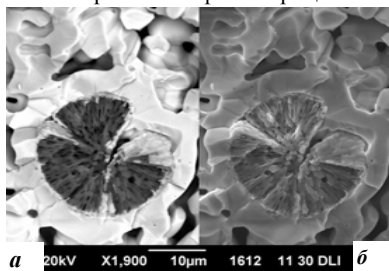


Рис. 6. Изображение скола брикета  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ , полученное в отраженных (а) и вторичных (б) электронах.

твердого раствора с соотношением по металлическим компонентам  $\text{Bi} : \text{Cr} : \text{V} = 3.1 : 0.2 : 1.0$ . Следовательно, при формировании твердых растворов BICUTVOX, BICRVOX, в отличие от других исследованных систем, при реализации любого метода синтеза возможно образование неконтролируемых микропримесей фаз простых оксидов, определяемых только путем локального рентгеновского микроанализа.

Процесс спекания керамики BIMEVOX изучен методом дилатометрического анализа в неизотермическом режиме. Он происходит аналогично, независимо от состава и полиморфной модификации твердого раствора. Наиболее интенсивное спекание образцов фиксируется при температуре выше 900 К, а при последующем охлаждении наблюдается типичная дилатометрическая кривая керамики BIMEVOX с разрывом и изменением угла наклона кривых линейного термического расширения при температурах фазовых переходов для соответствующих составов. По данным дилатометрии рассчитаны средние коэффициенты линейного расширения образцов. Наибольшее значение ЛКТР характерно для высокотемпературной  $\gamma$ -модификации при низких концентрациях допанта, и оно сопоставимо со значением для кобальтитов лантана-стронция, равным  $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Для образцов, аттестованных при комнатной температуре как тетрагональная  $\gamma$ -модификация, фазовый переход  $\gamma \leftrightarrow \gamma'$  типа порядок-беспорядок сопровождается небольшим изменением КТР, при этом значения ЛКТР, характерные для керамики на основе твердых растворов BIMEVOX, больше по величине, чем присущие материалам из стабилизированного иттрием оксида циркония ( $\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

#### **Электропроводность керамики BIMEVOX**

Электропроводность образцов сложных оксидов BIMEVOX исследована методом спектроскопии электрохимического импеданса.

Независимо от метода синтеза и природы допирующего металла, годографы импеданса электрохимических ячеек с электролитом из BIMEVOX имеют вид, типичный для кислородно-ионных проводников [4-7].

При высокой температуре (выше 770 К) годограф представляет собой линию в низкочастотной области, выходящую не из начала координат, и описывающую процессы, происходящие на электродах. Чаще всего ее ассоциируют с поляризацией электродов, что дает основание предположить, что исследуемые соединения являются ионными проводниками [8].

При этом эквивалентная электрическая схема ячейки с BIMEVOX состоит из следующих элементов (рис. 7): R1, описывающий суммарное сопротивление объема кристаллитов и границ зерен, и соединенный последовательно каскад, состоящий из сопротивления R2, элемента постоянной фазы CPE2 и короткого элемента Варбурга W2, и соответствующий совокупности процессов, протекающих на

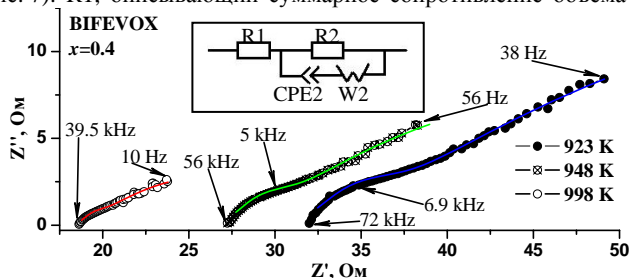


Рис. 7. Эквивалентная схема и результаты моделирования годографа импеданса электрохимической ячейки Pt/BIMEVOX/Pt в высокотемпературной области.

границе электрод-электролит и внутри электродов. Такая схема часто используется для описания электрохимических реакций на обратимой границе с учетом скорости подвода реагирующих частиц.

При более низких температурах (570-620 K) в области больших частот перед электродным «хвостом» прорисовывается полукруг, который большинство исследователей приписывают зернограничной составляющей импеданса. В этом случае удастся выделить объемный и зернограничный вклады в общую проводимость поликристаллического образца, а схема представляет собой последовательное соединение сопротивления и двух элементов Войта (рис. 8).

При этом R1 соответствует объемному сопротивлению кристаллитов, R2 – сопротивлению границ зерен, CPE2 – постоянный фазовый элемент, описывающий перенос заряда по границам зерен, R3 и CPE3 отвечают совокупности процессов, протекающих на границе электрод-электролит и внутри электродов (табл. 3). Однако для некоторых составов BIMEVOX и при низкой температуре на годографе импеданса наблюдается только один полукруг [9-11], вследствие чего разделение составляющих становится трудно реализуемым.

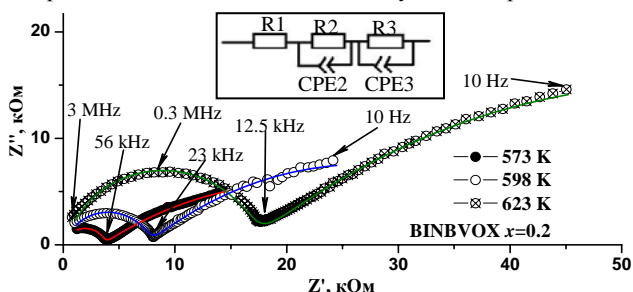


Рис. 8. Эквивалентная схема и результаты моделирования годографа импеданса электрохимической ячейки Pt/BINVOX/Pt в низкотемпературной области.

Таблица 3. Параметры эквивалентных схем, описывающие типичные годографы импеданса твердых растворов BINVOX ( $x = 0.2$ ) в различных температурных областях.

Высокотемпературная область (выше 620-670 K)			Низкотемпературная область (520-620 K)	
Элемент	923 K	948 K	Элемент	623 K
R1	12.3	10.9	R1	85
R2	243.1	83.6	R2	3486
CPE2-T	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	CPE2-T	$1.34 \cdot 10^{-10}$
CPE2-P	0.44	0.45	CPE2-P	0.90
W2 <sub>s</sub> -R	12.6	7.46	R3	$3.65 \cdot 10^4$
W2 <sub>s</sub> -T	$8.8 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	CPE3-T	$1.1 \cdot 10^{-5}$
W2 <sub>s</sub> -P	0.31	0.31	CPE3-P	0.39

Предположение о сущности процессов и элементов эквивалентной схемы, которым они соответствуют, сделано, в том числе, на основе значений емкостной составляющей постоянного фазового элемента (CPE1-T) [5, 6].

По результатам импедансных измерений построены зависимости общей проводимости поликристаллических образцов твердых растворов BIMEVOX от температуры. Сопротивление определяли из годографов как сумму объемной и зернограничной составляющей импеданса, измерения импеданса осуществляли в режиме охлаждения. На рис. 9 представлены типичные политермы проводимости



твердых растворов BIMEVOX с различными заместителями. Ход зависимостей согласуется с концентрационными интервалами существования структурных модификаций: при наличии фазовых переходов внутри интервала на политемах фиксируются изменения наклона зависимостей. При малых концентрациях допанта наблюдаются типичные  $\gamma \rightarrow \beta$  (850 K) и  $\beta \rightarrow \alpha$  (725 K) последовательные фазовые переходы, отвечающие смене структуры ( $I4/mmm \rightarrow Amam \rightarrow C2/m$ ) и характеризующиеся изменением энергии активации проводимости твердых растворов. Для  $\gamma'$ -модификации твердых растворов значения энергии активации при высоких температурах составляют характерную для BIMEVOX величину 0.2-0.4 эВ. Переход в упорядоченную  $\gamma$ -модификацию при понижении температуры сопровождается сменой наклона зависимости  $\lg \sigma - 10^3/T$  и повышением энергии активации до 0.5-0.7 эВ. Наибольшие значения общей электропроводности характерны для твердых растворов со средней концентрацией допантов. Наибольшей электропроводностью из исследованных серий твердых растворов обладают образцы BICRFEVOX, несколько более низкими – BIFEVOX.

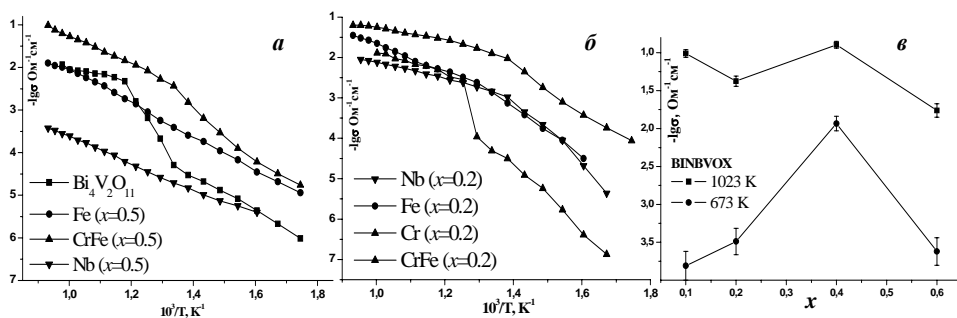


Рис. 9. Общая проводимость твердых растворов BIMEVOX различного состава с высоким (а) и низким (б) содержанием допанта и зависимость электропроводности от содержания допанта для BINBVOX (в).

Размерные характеристики также оказывают заметное влияние на общую электропроводность поликристаллических материалов. Так как порошки твердых растворов BIMEVOX, синтезированные через жидкие прекурсоры, имеют более узкое распределение зерен по размерам, керамика, полученная из таких порошков, лучше спекается, образуя более крупные кристаллиты. В результате уменьшается протяженность границ зерен и соответственно, зернограницный вклад в импеданс материалов. Наблюдается сдвиг годографов в область высоких частот и уменьшение радиуса полукруга, отвечающего переносу по границам зерен. А поскольку электропроводность границ зерен в твердых растворах BIMEVOX ниже объемной, для образцов, синтезированных через жидкие прекурсоры, характерна и большая общая проводимость.

В целом, проводимость образцов BIMEVOX, полученных по растворным технологиям, в большинстве случаев выше, чем для образцов, полученных твердофазным способом в среднем на 0.5-1 порядок величины во всем исследованном температурном интервале (рис. 10). Однако ход температурных зависимостей проводимости не меняется при смене способа синтеза. Соответствующие той или иной

структурной модификации энергии активации проводимости образцов, полученных разными способами, близки.

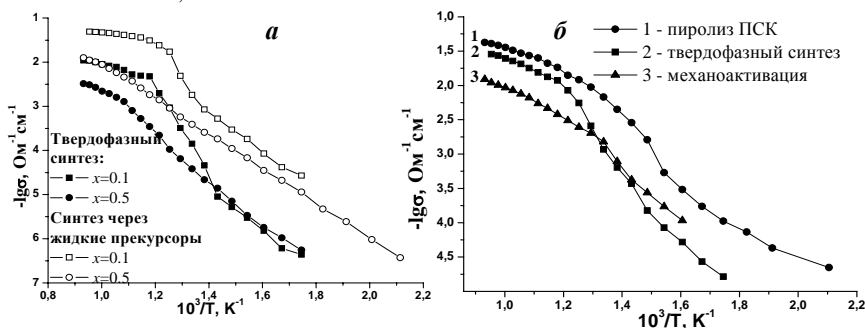


Рис. 10. Проводимость образцов BIFEVOX, синтезированных различными методами: а)  $x=0.1$  и  $x=0.5$ ; б)  $x=0.3$ .

### Выводы

1. Установлены характер и особенности процессов фазообразования при синтезе соединений семейства BIMEVOX с использованием методов получения через жидкие прекурсоры и механохимической активации. На этой основе сформулированы оптимальные условия получения материалов в соответствующей полиморфной модификации. Впервые синтезированы серии твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{FeCr}, \text{FeNb}$ .

2. Определены и уточнены области гомогенности  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , температурные и концентрационные области существования различных полиморфных модификаций, структурные параметры синтезированных фаз, рассчитаны координаты атомов, построены картины структур. Выявлены особенности полиморфизма в зависимости от состава и условий получения.

3. Установлены размерные характеристики порошков BIMEVOX и их взаимосвязь с качеством полученной керамики. Размер зерен порошков, независимо от состава, находится в пределах 2-20 мкм, частицы порошков хорошо агломерируют между собой. Для образцов, синтезированных через жидкие прекурсоры, характерно более узкое распределение зерен по размеру, что приводит к образованию хорошо спеченной керамики с крупными кристаллитами и меньшей протяженностью границ зерен по сравнению с другими способами синтеза.

4. Высокотемпературным РФА в сочетании с дилатометрическими исследованиями установлены закономерности изменения структурных характеристик BIMEVOX при варьировании термодинамических параметров среды и условий получения. При увеличении содержания допанта расширяется температурная область существования тетрагональной  $\gamma$ -модификации BIMEVOX. Обнаружен эффект неравномерного изменения параметров при сохранении линейности изменения объема элементарной ячейки с температурой для серии BICRFEVOX, что объяснено изменениями в ванадатном слое структуры. Выявлены интервалы термической стабильности соединений BIMEVOX ( $\text{Me} = (\text{Fe}, \text{Cr}), (\text{Fe}, \text{Nb}), \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ) в неизотермических условиях и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.3; 0.4; 0.6$ ),  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.3$ ) при длительных выдержках. Наибольшей устойчивостью при термоциклировании обладают образцы состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$

( $x=0.3; 0.4; 0.6$ ), что позволяет говорить о возможности использования их в реальных электрохимических устройствах.

5. На примере серий твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Nb}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{FeCr}, \text{CuTi}$  показана необходимость не только фазового, но и элементного локального микроконтроля при формировании однозначно получаемых однофазных составов BIMEVOX, обладающих заданным комплексом электрофизических и термомеханических свойств.

6. Определены термомеханические характеристики керамических образцов BIMEVOX. Найдена взаимосвязь ЛКТР с составом материала. Наибольшее значение ЛКТР сопоставимо со значением для кобальтитов лантана-стронция (возможного материала электрода для электролитов BIMEVOX), равным  $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и характерно для высокотемпературной  $\gamma$ -модификации BIMEVOX при низких концентрациях допанта.

7. Методом спектроскопии электрохимического импеданса выявлены характер и особенности импедансных спектров, температурных и концентрационных зависимостей электропроводности керамических материалов BIMEVOX, отвечающих общей формуле  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{CuTi}, \text{FeCr}, \text{FeNb}$ . Годографы BIMEVOX имеют вид, типичный для поликристаллических ионных проводников и состоят, в основном, из двух или более сочетающихся полуокружностей, отвечающих переносу внутри зерна, по межзеренным границам, электродным процессам. Соответствующие эквивалентные схемы основаны на блочно-слоистой модели, включающей как обязательные элементы сопротивление и частотно-зависимую компоненту. Наибольшие значения электропроводности из исследованных твердых растворов имеют составы BICRFEVOX, BIFEVOX при средних значениях концентрации допанта. Наименьшая энергия активации проводимости характерна для твердых растворов, аттестованных как  $\gamma$ -модификация, при температурах выше 800 К, когда они существуют в виде разупорядоченной  $\gamma'$ -фазы. Электропроводность керамики, изготовленной из порошков, полученных методами синтеза через жидкие прекурсоры, в среднем на 0.5 порядка выше по сравнению с керамикой того же состава, полученной твердофазным методом.

8. По совокупности полученных экспериментальных данных наиболее перспективными для использования в электрохимических устройствах можно признать керамические материалы, полученные из твердых растворов состава BIFEVOX и BINBVOX, синтезированных через жидкие прекурсоры, благодаря оптимальному сочетанию электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости.

#### Цитируемая литература:

1. Paydar M.H., Hadian A.M., Shimanoe K., Yamazoe N. The effects of zirconia addition on sintering behavior, mechanical properties and ion conductivity of BICUVOX.1 material // Journal of the European Ceramic Society. 2001. V. 21. P. 1825-1829.
2. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Cryst. 1969. V. 25. P. 925-946.
3. Malys M., Abrahams I., Krok F., Wrobel W., Dygas J.R. The appearance of an orthorhombic BIMEVOX phase in the system  $\text{Bi}_2\text{Mg}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2-\delta}$  at high values of  $x$  // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 82-87.
4. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. – 335 с.

5. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy // *Advance Materials*. 1990. Vol. 2. Issue. 3. P. 132-138.
6. Иванов-Шниц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2000. 616 с.
7. Jamnik J., Maier J. Treatment of the impedance of mixed conductors. Equivalent circuit model and explicit approximate solutions // *Journal of Electrochemical Society*. 1999. V. 146. Issue 11. P. 4183-4188.
8. Inoue T., Seki N., Eguchi K., Arai H. Low-temperature operation of solid electrolyte oxygen sensors using perovskite-type oxide electrodes and cathodic reaction kinetics // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. Issue 8. P. 2523-2527.
9. Kant R., Singh K., Pandey O.P. Ionic conductivity and structural properties of MnO-doped  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  system // *Ionics*. 2009. V. 15. P. 567-570.
10. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В., Бородина Н.А., Захаров Р.Г., Жуковский В.М. Кристаллическая структура и проводимость BICUTIVOX // *Журнал неорганической химии*. 2009. Т. 54. № 6. С. 1-9.
11. Жуковский В.М., Емельянова Ю.В., Шафигина Р.Р., Петрова С.А., Зайнуллина В.М., Буянова Е.С. Оксидная керамика BIMEVOX: проводимость, структура, химическая связь // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. № 4. С. 1-6.

#### **Результаты диссертационной работы изложены в следующих основных публикациях:**

##### **1) Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:**

1. Жуковский В.М., Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Шафигина Р.Р., Захаров Р.Г., Журавлев В.Д. Синтез, структура и проводимость оксидной керамики BIMEVOX // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 5. С. 547-554.
2. Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Михайловская З.А., Величко Е.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Процессы синтеза и транспортные свойства твердых растворов в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$  // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 4. С. 407-412.
3. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В., Блинова А.Л., Морозова М.В., Жуковский В.М., Журавлев В.Д. Способы получения, структурные и электротранспортные характеристики ультрадисперсных порошков BIFEVOX // *Журнал неорганической химии*. 2009. Т. 54. №8. С. 1-13.
4. Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Шафигина Р.Р., Жуковский В.М. Импедансная спектроскопия оксидной керамики общего состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. № 7.
5. Morozova M.V., Buyanova E.S., Emelyanova Ju.V., Zhukovskiy V.M., Petrova S.A. Highconducting oxide ceramics BIMEVOX: synthesis, structure, properties // *Solid State Ionics*. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.04.020.

##### **2) Статьи в сборниках:**

6. Морозова М.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Влияние метода синтеза на характеристики ультрадисперсных порошков BIMEVOX (Me = Fe, Ge, Zr) // *Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии. Сборник статей / Под. ред. Дунаевского Г.Е., Козиака В.В., Сырямкина В.И., Гавриленко М.А. Томск. 2008. Т. 2. С. 49-52.*
7. Михайловская З.А., Морозова М.В., Буянова Е.С. Синтез, структура, физико-химические свойства твердых растворов BICRVOX // *Научные труды*

XVI Уральской международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники. Часть 2. Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2009. С. 255-258.

**3) Тезисы докладов и научные труды конференций:**

8. Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Шафигина Р.Р., Жуковский В.М., Петрова С.А., Захаров Р.Г., Морозова М.В. Структурные и электротранспортные особенности твердых растворов семейства BIMEVOX // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва. М.: Граница. 2007. Т. 2. «Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии». С. 23.
9. Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Захаров Р.Г., Юрьева Э.И., Орлова В.А., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Структура, электронное строение и проводимость BIMEVOX. Тезисы докладов XIV Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Екатеринбург. 2007. Т. 2. С. 56-57.
10. Жуковский В.М., Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Шафигина Р.Р., Петрова С.А., Журавлев В.Д. Высокопроводящая оксидная керамика BIMEVOX – базовые характеристики и перспективы // Труды 9-го Международного совещания “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. Черногловка. 2008. С. 35.
11. Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Михайловская З.А., Величко Е.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Процессы синтеза и транспортные свойства твердых растворов в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$  // Труды 9-го Международного совещания “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”. Черногловка. 2008. С. 126.
12. Морозова М.В., Емельянова Ю.В., Шатохина А.Н., Буянова Е.С., Жуковский В.М., Петрова С.А., Журавлев В.Д. Методы получения висмутосодержащих ультрадисперсных оксидных порошков порошков // Наукоемкие химические технологии-2008: Тезисы докладов XII Международной научно-технической конференции. ВолГТУ. Волгоград. 2008. С. 179-180.
13. Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Шафигина Р.Р., Жуковский В.М., Петрова С.А., Журавлев В.Д. Высокопроводящая оксидная керамика BIMEVOX: синтез, структура, свойства // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург: изд-во УрО РАН. 2008. С. 56.
14. Ермакова Л.В., Морозова М.В., Буянова Е.С., Журавлев В.Д. Триангуляция системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Ta}_2\text{O}_5)$  // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург: изд-во УрО РАН. 2008. С. 115.
15. Морозова М.В., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М., Ермакова Л.В. Синтез, транспортные свойства сложных оксидов в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Me}_2\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург: изд-во УрО РАН. 2008. С. 250.
16. Buyanova E.S., Emelyanova Ju.V., Morozova M.V., Shafigina R.R., Zhukovskiy V.M. Structure and properties of BIMEVOX // Book of Abstracts. II International Workshop on Layered Materials “Structure and Properties”. Vercelli, Italy. 2008. P. 173-174.
17. Морозова М.В., Жуковский В.М. Структурные и электротранспортные характеристики твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированных через жидкие прекурсоры // Материалы докладов XV Международной конференции студентов,

- аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» Отв. ред. И.А. Алешковский, П.Н. Костылев. [Электронный ресурс]. М.: Издательство МГУ; СП МЫСЛЬ. 2008. С. 394.
18. Шевелева Т.С., Михайловская З.А., Морозова М.В. Область существования, структура и свойства твердых растворов BIMEVOX // Тезисы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2008. С. 77-78.
19. Шатохина А.Н., Морозова М.В. Получение и электротранспортные характеристики висмутсодержащих ультрадисперсных оксидных порошков // Материалы молодежного конкурса «Умник». 2-я научная Школа «Использование импедансметрии в электрохимических исследованиях». Черноголовка. 2008. С. 21.
20. Морозова М.В., Шафигина Р.Р., Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Жуковский В.М. Структурные и электротранспортные особенности твердых растворов BIMEVOX // Материалы Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «СИГМА»: исследования, инновации, технологии». Омск. 2008. С. 162-163.
21. Морозова М.В., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С. Определение элементного состава BIMEVOX методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Сборник тезисов докладов 1-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-2009 под общей ред. д.х.н. Малахова В.В. Новосибирск: Изд. отдел Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. С. 229.
22. Морозова М.В., Михайловская З.А., Величко Е.В., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Петрова С.А. Высокотемпературные рентгеновские исследования BIMEVOX (Me = Cr, Fe) // Сборник тезисов докладов 1-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-2009 под общей ред. д.х.н. Малахова В.В. Новосибирск: Изд. отдел Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. С. 230.
23. Zhukovskiy V.M., Buyanova E.S., Emelyanova Ju.V., Morozova M.V., Petrova S.A. Highconducting oxide ceramics BIMEVOX: synthesis, structure, properties // 17<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics. Toronto, Canada. 2009. Oral Abstracts. P. 168.
24. Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Шатохина А.Н., Жуковский В.М., Петрова С.А. Получение и аттестация кислородпроводящих керамических мембран на основе ультрадисперсных оксидных порошков // Тезисы докладов 4-й Всероссийской конференции (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». Санкт-Петербург-Хилово, Псковская обл. 2009. СПбГТИ(ТУ). 2009. С. 254-255.
25. Михайловская З.А., Петрова С.А., Величко Е.В., Морозова М.В., Емельянова Ю.В., Буянова Е.С. Структурная аттестация и характеристики твердых растворов Bi(Cr,Fe)VOX // Тезисы докладов V Национальной кристаллохимической конференции. Казань. Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН. 2009. С. 169.
26. Морозова М.В. Получение и электротранспортные характеристики висмутсодержащих ультрадисперсных оксидных порошков BIMEVOX (Me = Nb, Ta) // Материалы X юбилейной всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2009. С. 42.

В заключение, автор хотел бы искренне поблагодарить научного руководителя д.х.н. Жуковского Владимира Михайловича. Автор благодарит сотрудников Института Металлургии УрО РАН и лично Петрову Софью Александровну, а также сотрудника Института химии твердого тела УрО РАН Таракину Надежду Владимировну и студентку 1 года магистратуры химического факультета УрГУ Михайловскую Зою Алексеевну за помощь в проведении исследований. Автор выражает особую признательность доценту кафедры аналитической химии Уральского госуниверситета Буяновой Елене Станиславовне за помощь в проведении экспериментов, полезные советы и замечания при обсуждении результатов работы.

Подписано в печать                      Формат 60×84 1/16  
Бумага типографская. Усл. печ. л. 1.  
Тираж                      Заказ №                      Печать офсетная.

Екатеринбург, К-83, Пр. Ленина, 51. Типолаборатория УрГУ.